

22.05.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 07 JUL 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP00/03264

EKN

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 5月22日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第178815号

出 願 人
Applicant(s):

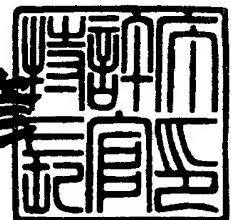
科学技術振興事業団

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月23日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3047109

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP99192-NT

【提出日】 平成11年 5月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C03B 30/00

【発明の名称】 高品質単結晶の育成方法とその装置

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2-8

 【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府交野市私市 8-16-9

 【氏名】 森 勇介

【発明者】

 【住所又は居所】 広島県福山市延広町 2-10

 【氏名】 吉村 政志

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100093230

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西澤 利夫

 【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009911

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高品質単結晶の育成方法とその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、るつぼを回転させながら育成することを特徴とする高品質単結晶の育成方法。

【請求項 2】 酸化物単結晶を育成する請求項 1 の方法。

【請求項 3】 酸化物が $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 請求項 2 の方法。

【請求項 4】 るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転させる回転体を備えていることを特徴とする高品質単結晶の育成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、高品質単結晶の育成方法とその装置に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、高粘性の溶液原料であっても高品質な単結晶を育成することのできる新しい育成方法とそのための装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】

従来より、酸化物等の単結晶の育成方法として、原料をるつぼ内で加熱融解した後、種子結晶を原料溶液に接触させ、この種子結晶を回転させながら丸棒状単結晶を引上げて育成する方法が知られている。この引上げ法は、大口径結晶を効率良く育成することができる方法として様々な単結晶の育成のために用いられてもいる。

【0003】

また、原料をるつぼ内で加熱融解した後に、種子結晶を原料溶液に接触させ、

液面下で温度を徐冷して結晶を析出させて育成する方法（カイロポラス法）等も知られている。

しかしながら、従来の種結晶との接触による単結晶の育成方法には、所要温度での育成時の原料溶液の粘性が高い場合には、るつぼ内の原料溶液の流れが悪くなるため、温度や過飽和度等の不均一性が生じ、結晶の品質が低下しやすいという問題があった。

【0004】

たとえば、非線形光学結晶としての $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ （CLBO）等は高出力紫外レーザー光発生用のものとして注目がされているものであって、極高レーザー損傷耐力、極低光学損失、高均一性等の優れた性能と品質を持つものとする事が望まれているが、ボレート系結晶であることからその融解溶液の粘性が高く、このことが高品質、高性能な単結晶を育成することを難しくしていた。実際の測定でも、たとえばセルフフラックス組成のCLBO溶液の粘性は、育成温度の840℃近傍において約1000CS（センチストークス）の高い粘度にあることが確認されている。

【0005】

そして、たとえばCLBOの冷却法でのシード棒回転による単結晶の育成では、図7に示したように原料溶液の温度分布が良好でなく、しかも結晶成長が速いため、どうしても高品質、高性能結晶を育成することが制約されていた。

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、高粘性の原料溶液であっても、高品質、高性能な単結晶を育成することのできる、改善された新しい方法と、そのための装置を提供することを課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、るつぼを回転させながら育成することを特徴とする高品質単結晶の育成方法を提供する。また、この出願の発明は、第2には、酸化物単結晶を育成する前記方法を、第3には、酸

化物が $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ である方法を提供する。そして、この出願の発明は、第4には、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成するための装置において、るつぼ内の原料溶液中に配置される羽根体もしくはじゃま板体とともに、るつぼを回転させる回転体を備えていることを特徴とする高品質単結晶の育成装置も提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

この出願の発明は、上記のとおりの特徴を有するものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

まず、この出願の発明の単結晶の育成方法においては、るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成することを基本としている。そしてこの発明の育成方法においては、従来より知られている引上げ法、あるいは徐冷による冷却法（カイロポラス法）等の各種の態様が適宜に採用される。いずれの場合でも原料物質の融解により生成させた溶液（融液である場合を含む）に、種結晶を接触させて単結晶育成する点において共通している。

【0008】

この発明の方法の実施においては、育成装置は、るつぼと、このるつぼ内に入れた原料を加熱融解するための加熱手段と、加熱温度の検出・制御手段、そして加熱融解された原料溶液（融液を含む）に種子結晶を接触させる結晶支持手段とを基本的に備えている。そして、この出願の発明においては、たとえばその概要図を示した図1のように、るつぼ（1）内で加熱融解した原料溶液（2）に、シード棒（3）等の結晶支持手段により支持した種子結晶（4）を接触させて単結晶を育成するに際し、るつぼ（1）内の原料溶液（2）中には、羽根体（5）もしくはじゃま板体を配置し、るつぼ（1）を回転させながら育成することを特徴としている。このるつぼ（1）の回転のために、育成装置には、たとえばるつぼ（1）を載置した状態で回転する回転体（6）を備えてもいる。

【0009】

引上げ法による場合には、シード棒（3）を回転しながら、もしくは静止した状態で上方へ引上げることになる。一方、冷却法による場合には、中空のシード

棒（３）を用いて中空部に冷却ガスを供給する等により、液面下を徐冷して種子結晶（４）の表面に単結晶を析出させて育成することになる。この場合もシード棒（３）等の支持手段は回転させてもよいし、あるいは静止状態にあってもよい。ただ、この出願の発明は、基本的思想として、以上のようなシード棒（３）の回転を必須とすることなしに、るつぼ（１）を回転させることを特徴としている。シード棒（３）の回転は、このるつぼ（１）の回転に対しての相對運動として適宜に必要な応じて選択されることになる。

【0010】

そして、この出願の発明では羽根体（５）もしくはじゃま板体は、原料溶液（２）内においてはそれ自身は静止状態にあってもよく、一方、るつぼ（１）は、たとえば図１のように、回転体（６）によって回転するようにしている。

このような特徴のある羽根体（５）もしくはじゃま板の存在と、るつぼ（１）の回転によって、原料溶液の攪拌効果が高まり、育成の場合に問題となる境界層を薄くでき、原料物質の成長表面への供給量を増加させ、かつ過飽和度を均一にすることができる。このことによって、育成温度において高粘性の原料溶液であっても、高品質、高性能な単結晶を育成することが可能となる。

【0011】

羽根体（５）もしくはじゃま板体については各種の形状のものとして、育成の対象となる単結晶や原料物質の組成、種類、そして原料溶液の組成や粘性、さらには、原料溶液（２）中への挿入深さや、るつぼ（１）の回転中心からの距離、原料溶液（２）の流れ方向と流れ速度等を考慮して配置することができる。好適なものとしては、たとえば複数枚の羽根を放射状に配設してそれらの中心部において固定した、いわゆるスクリー形状のものとすることや、複数枚のじゃま板小片を配設したもの等が例示される。

【0012】

これらの羽根体（５）やじゃま板体は、静止状態に置いているが、所望によっては、振動や往復運動等の動きを与えるようにしてもよい。また、羽根体（５）やじゃま板体は、図１のように、支持棒（７）により上方よりるつぼ（１）内に挿入し、かつ引上げできるようにし、原料溶液（２）中への配置深さ等を調整で

きるようにしてもよいし、るつぼ(1)の底部等に取り付け固定できるようにしてもよい。より好ましくは前者のようにすることが考慮される。

【0013】

回転体(6)によるるつぼ(1)の回転については、種子結晶(3)の回転方向に対して、正回転、あるいは正逆切替え回転できるようにすることが考慮される。また、このるつぼ(1)の回転については、育成の過程において回転速度を変更制御できるようにすることも考慮される。回転方向や回転速度の変更制御は、たとえばるつぼ(1)中の溶液の流れ、温度や単結晶の育成の大きさ等の光学的検知や、あるいは溶液の流れ、温度等の羽根体(5)ないしは支持棒(7)での感圧、感熱検知等と連係したものとするとも考慮される。

【0014】

そして、この発明が対象とする単結晶は、各種のものであってよく、育成温度における原料溶液が高粘性のものに対してこの発明はより効果的である。単結晶としては、たとえば各種の酸化物がある。特に、この発明は、高品質、高性能な単結晶が望まれている $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)、あるいはその組成におけるCs、Liの他のアルカリ金属、もしくはアルカリ土類金属原子による部分的置換組成さらには、Al、Ga等の原子のドーピングされたもの等の粘性の高いボレート系結晶の育成に好適である。また、育成される酸化物としては、酸化物高温超伝導材料、 Na_xCoO_2 (xは約1)等の酸化物熱電変換材料等も例示される。

【0015】

そこで以下に実施列を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。

【0016】

【実施例】

(育成装置)

育成装置として、全体が図2の構成となるようにした。白金るつぼを用い、このるつぼをモーターにより回転できるようにしている。また、この装置では、シード冷却用ガスの供給により、種子結晶を冷却できるようにしている。これによって、種子結晶が溶け落ちるのを防止している。また従来では種子結晶が融解し

て困難であったメルト組成での育成も可能となる。

【0017】

白金るつぼ内には、図3および図4に示した白金製のスクリー型羽根体を支持棒に取り付けて配置した。羽根体は、6枚の羽根を有し、羽根角度 40° として配置している。羽根体は、その羽根中心(A)が、るつぼの回転中心に相当する平面位置に配置され、るつぼの内底面からの羽根中心(A)の距離(H)が調整できるようにしている。

【0018】

なお、距離(H)についてはできるだけるつぼの内底面近傍に位置するようにした。

(単結晶育成)

上記の育成装置を用いて、冷却によりるつぼを回転させてCLBO単結晶の育成を行った。

【0019】

シート棒は回転させず、同様に羽根体も静止状態において育成を行った。原料溶液はCLBOセルフフラックス組成としている。

温度降下とるつぼ回転の条件は次のとおりとした。

温度降下

0.1℃/day

るつぼ回転

30rpm

図5は、従来の通常法と比較した場合の結晶履歴を示したものであり、図6は、原料溶液の温度分布を示したものである。るつぼ内の溶液の温度分布がより一定となり、結晶成長が均一となっていることがわかる。

【0020】

従来の育成法では、最初の立ち上がりの成長は遅いが、途中で成長速度が上がり、最終的な成長速度はかなり速くなってしまった。これは、結晶が小さい時はシード棒が回転しても攪拌効果があまりなく、結晶が大きくなると結晶自身が溶液を攪拌し、急に栄養分が与えられ成長が速くなることが説明される。

これに対し、羽根体を挿入してのるつぼ回転による育成では、最初の立ち上がりの成長はシード棒回転による育成よりも速い。なぜなら溶液の攪拌が十分行われているため、拡散境界層と呼ばれる育成速度を決定する層が薄くなるからである。さらに過飽和度が均一になるからである。

【0021】

巨視的な結晶の品質を評価するため、育成した結晶を厚さ1.5 cmでウェハ一状にカットし3面研磨を施したサンプルについてHe-Neレーザーにより結晶の内部散乱を観察した。品質の良い結晶では内部に散乱が起こり、内部が赤く光り散乱点に分かる。悪い場所については、パスが見える。

この観察の結果、羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶は大部分において品質に優れていること、また、わずかに種結晶の下部においてパスが見られ、この点でのみわずかに結晶性に問題があることが確認された。

【0022】

また、耐レーザー特性評価用試料として、上記と同じもの、および従来の方法で育成した結晶の10 mm×10 mm×15 mmのサイズのものを用いた。損傷閾値の測定は(001)面について行った。レーザーの光源は縦、横シングルモードのQスイッチNd:YAGレーザーを用いた。評価は、Nd:YAGレーザーの第4高調波である発振波長266 nmに対して行った。パルス幅は0.75 nsである。

【0023】

直径8 mmの光を焦点距離100 mmのレンズにより集光させた。ここでは、焦点部が入射表面から5 mmになるように結晶の位置を調整し、1ショットごとに結晶を移動させた。この場合の集光条件では入射表面に損傷が生じてないことを確認している。Nd:YAGレーザーの同軸状に連続光のHe-Neレーザーを通し、移動ごとにレーザー照射部に散乱点があるかどうかを確認するとともに、ショット後に新しく散乱点が発生するかどうかを目視によって調べ、損傷の有無を判断した。入射エネルギーが損傷閾値に比べて高い場合、集光部ではプラズマが観察される。閾値付近では散乱点の発生が確認されるだけである。レーザーパルスの強度は $\lambda/2$ 板(偏光回転子)とポラロイザの組み合わせにより変化さ

せた。入射エネルギーはカロリメーターで較正を行ったバイプラナフォトチューブとオシロスコープによりモニタしている。参照試料として溶融石英 (10.4 GW/cm^2) を用いた。

【0024】

このような手順でNd:YGAレーザーの第4高調波 (266 nm) により内部レーザー損傷閾値を測定した。羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値と、従来法で育成した結晶並びに溶融石英の内部レーザー損傷閾値を表1に示した。

【0025】

【表1】

方 法	ダメージ閾値 (GW/cm^2)
溶融石英	10.4
従 来 法	8.8-8.9
本 発 明	10.4-20.8

【0026】

表1で示されるように、従来の育成法により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値は溶融石英に比べ低かったのに対し、羽根体を挿入してのるつぼ回転により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値は、低いところでも溶融石英より高い値をもち、最も高いところでは溶融石英の2倍程度にもなることが確認された。

以上のように、従来の方法で育成した結晶とこの発明の方法により育成した結晶の内部レーザー損傷閾値を比較すると、この発明の結晶の方が従来のものよりかなり高くなった。これは結晶性がかなり良くなったことを意味している。

【0027】

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、CLBOをはじめとする各種の単結晶が、高粘性の原料溶液から、高品質、高性能な結晶として育成されることになる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

この発明の方法、装置の概要を示した構成図である。

【図 2】

実施例としての育成装置を示した断面図である。

【図 3】

羽根体を例示した平面図である。

【図 4】

羽根体の側面図である。

【図 5】

結晶成長の履歴を示した図である。

【図 6】

原料溶液の温度分布を示した図である。

【図 7】

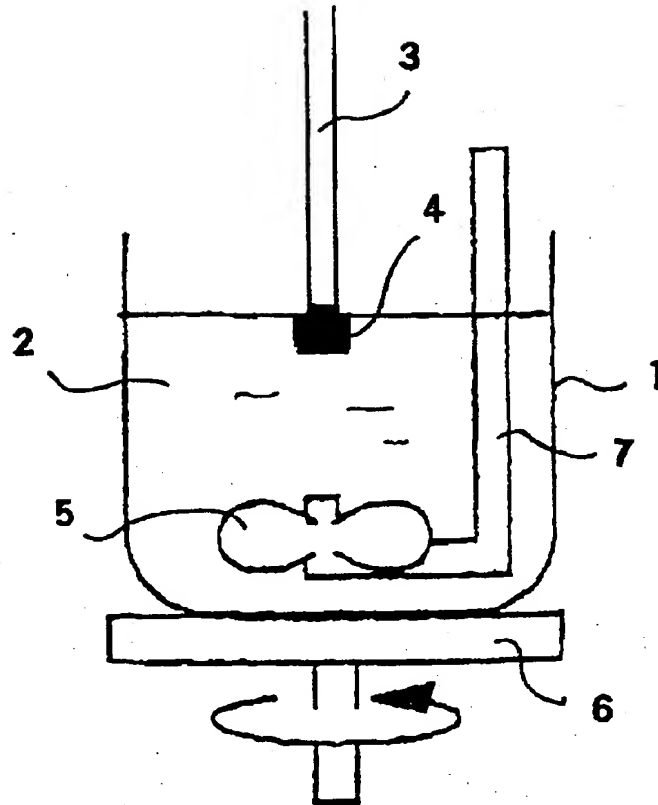
従来法の場合の溶液の温度分布を示した図である。

【符号の説明】

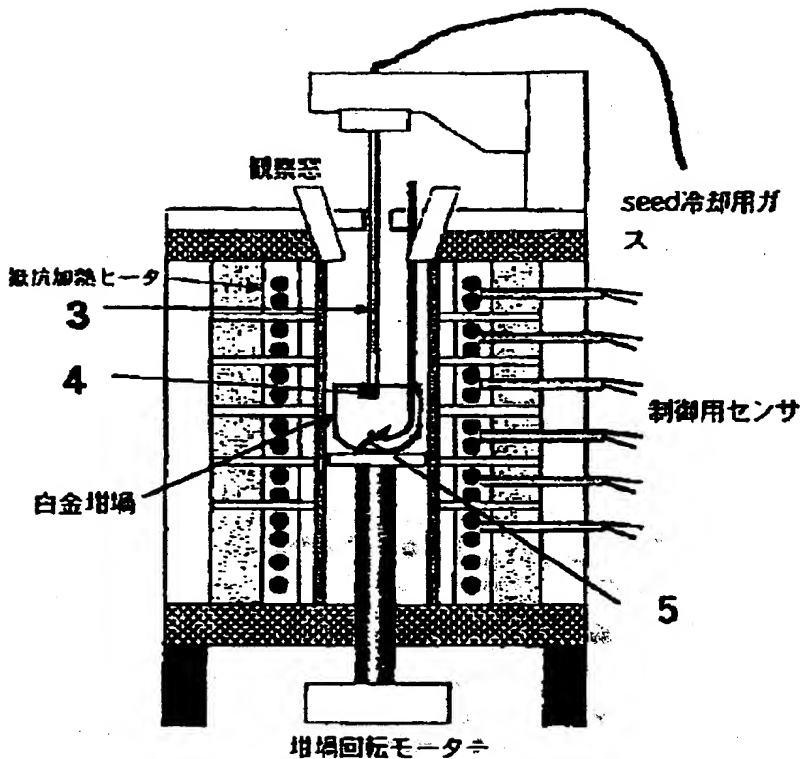
- 1 るつぼ
- 2 原料溶液
- 3 シード棒
- 4 種子結晶
- 5 羽根体
- 6 回転体
- 7 支持棒

【書類名】 図面

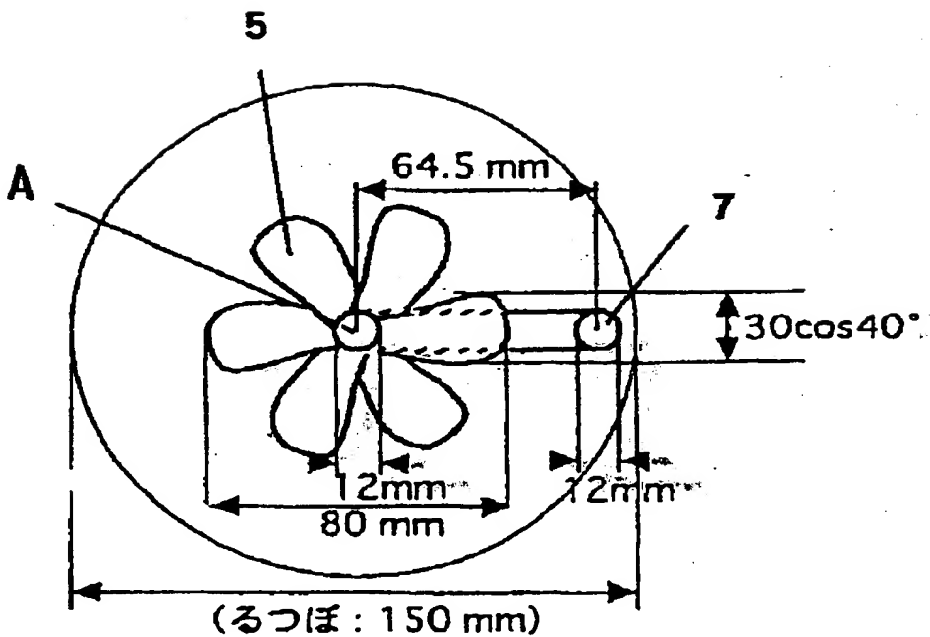
【図1】



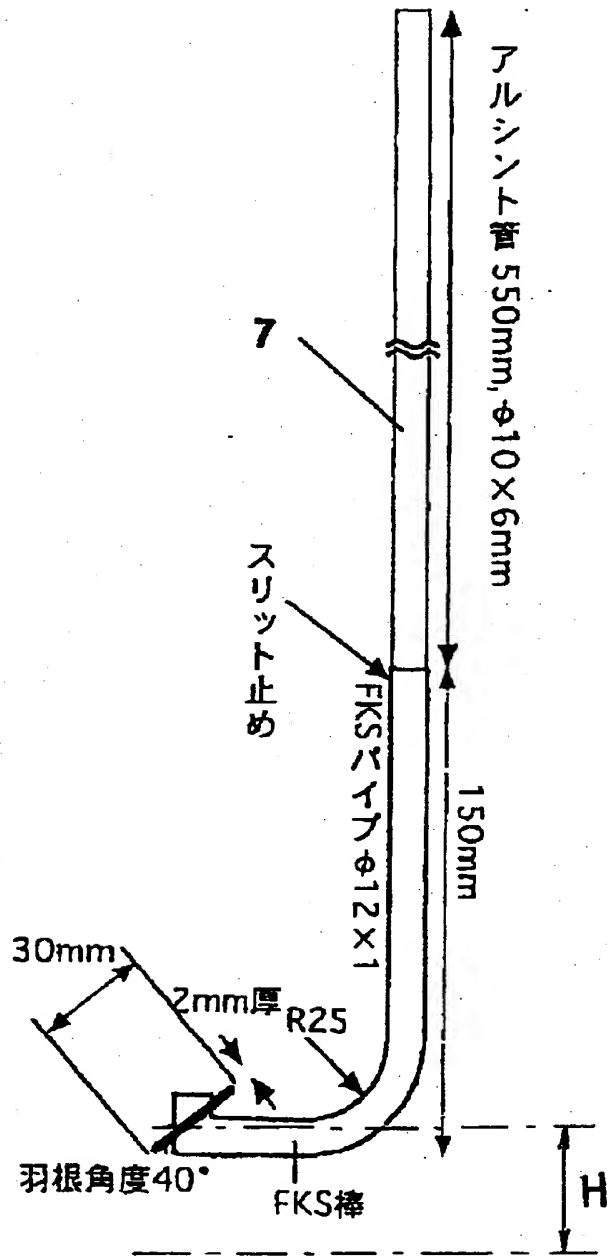
【图 2】



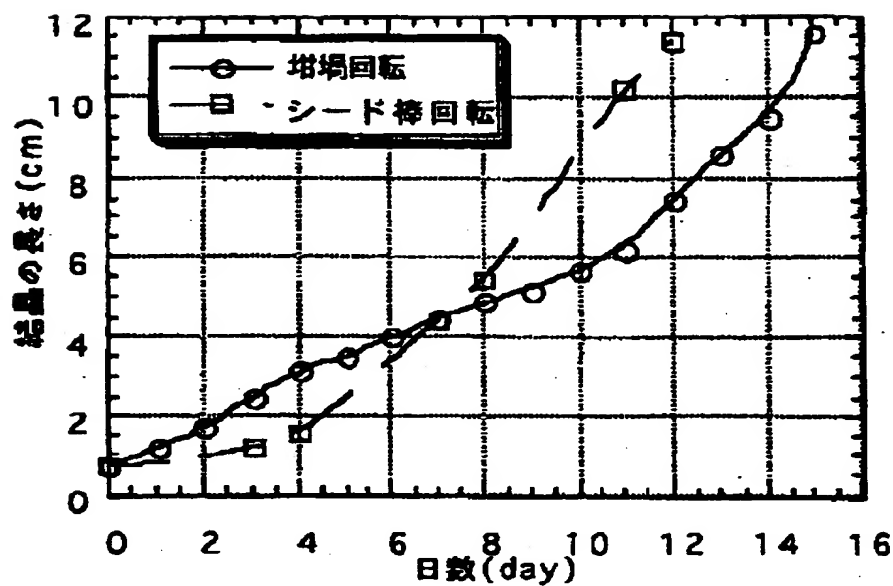
【图 3】



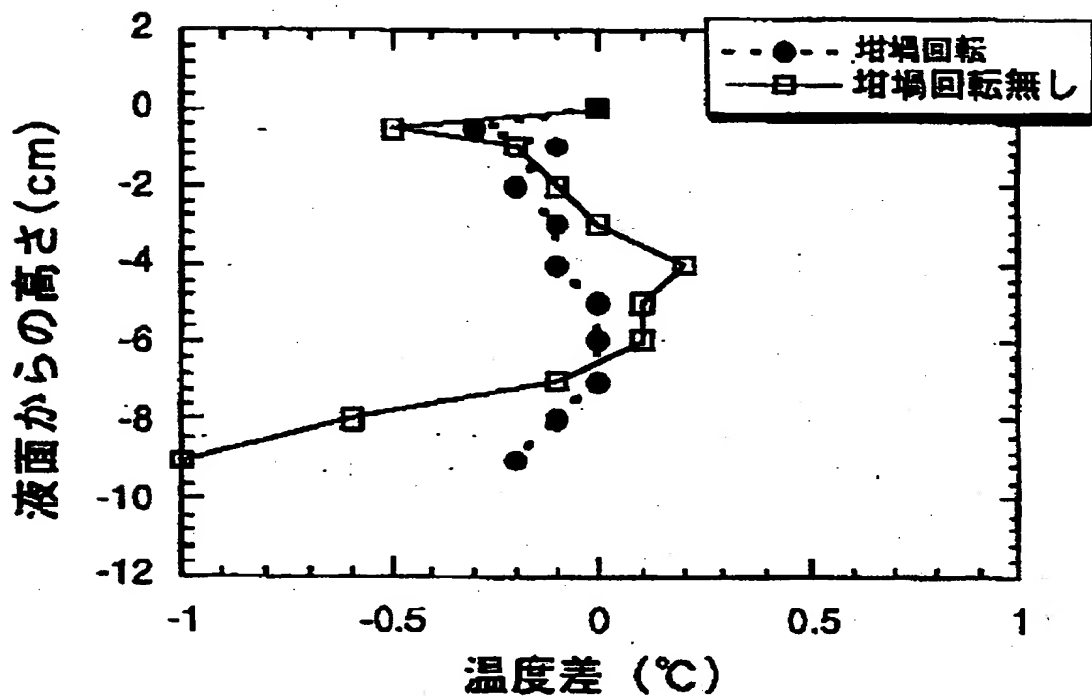
【図4】



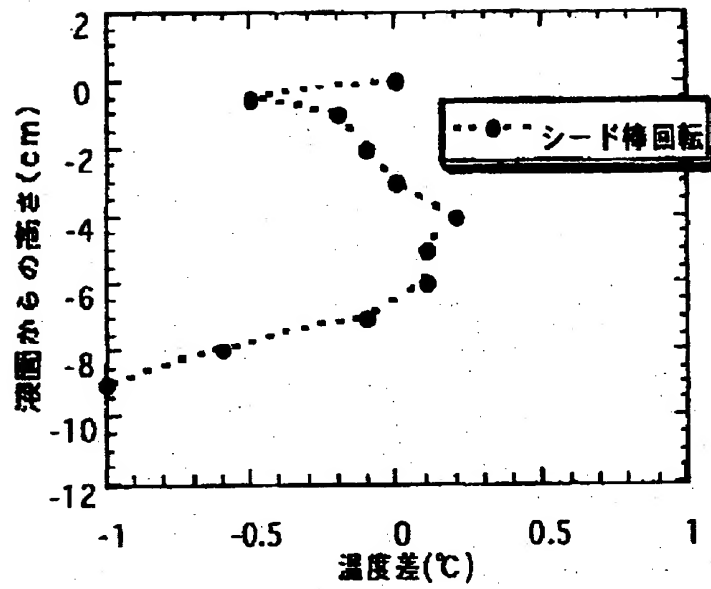
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 CLBOをはじめとする各種の単結晶を、高粘性の原料溶液から、高品質、高性能な結晶として育成する。

【解決手段】 るつぼ内で加熱融解した原料溶液に種子結晶を接触させて単結晶を育成する方法において、るつぼ内の原料溶液中に羽根体もしくはじゃま板体を配置し、るつぼを回転させながら引上げ育成する。

【選択図】 図6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日
[変更理由] 名称変更
住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名 科学技術振興事業団

THIS PAGE BLANK (USPTO)